

論 文

UDC 669.046.546 : 669.14-404 : 669.854 : 669.295 : 669.296 : 669.775

溶鉄中の La, Ti, および Zr と S の平衡*

江島 彬 夫**・鈴木 健一郎***

原田 信 男**・三本木 貢 治***

Sulfur Equilibria in Molten Fe-La-S, Fe-Ti-S and Fe-Zr-S Systems

Akio EJIMA, Ken-ichiro SUZUKI,

Nobuo HARADA, and Koji SANBONGI

Synopsis:

Sulfur equilibria in molten Fe-La-S, Fe-Ti-S and Fe-Zr-S systems are determined by melting Fe-S alloy in an induction furnace with subsequent addition of desulfurizing element, La, Ti, and Zr under deoxidized argon. The possible reaction between the desulfurizing element in liquid iron and crucible material was prevented by lining of equilibrium sulfide (3 mm thick) on alumina crucible in which the melt was contained. Activity of oxygen in the melt and total oxygen content were lowered by adding about 0.3% Al prior to the addition of the desulfurizing element, so that oxysulfide formation in the melt might be suppressed.

The results obtained are summarized as follows:

1) Equilibrium constants for desulfurizing reactions with LaS (s), TiS (s), or Zr₃S₄ (s) as the equilibrium phase are determined to be

$$\log K_{La} = -26\,000/T + 8.9_s$$

$$\log K_{Ti} = -8\,000/T + 4.0_s$$

$$\log K_{Zr} = -44\,100/T + 19.5_s$$

for T from 1818 to 1923 K.

2) Interaction parameters between the desulfurizing element and S are given by

$$e_s^{(La)} = -18.3(1883\text{ K}), e_s^{(Ti)} = -0.18(1873\text{ K}), e_s^{(Zr)} = -0.22(1873\text{ K})$$

3) Standard free energy change, ΔG° , for the reaction; $La(l) = \underline{La}$ is derived as

$$\Delta G^\circ = 30\,100 - 22.6T$$

and that for TiS(s) and Zr₃S₄(s) formation is also determined at 1873 K to be -57 and -227 kcal/mol, respectively.

4) Applicability of the equation, given by SAKANO and SANO for the evaluation of $\epsilon_s^{(j)}$, to that of $\epsilon_s^{(j)}$ in molten iron is examined, using the values of $\epsilon_s^{(La)}$, $\epsilon_s^{(Ti)}$, $\epsilon_s^{(Zr)}$ and $\epsilon_s^{(O)}$ determined by the authors, and verified to be valid even in the case of $\epsilon_s^{(j)}$.

1. 緒 言

鋼中の硫化物系介在物のシェープコントロールには希土類元素, Ti, Zr および Ca などが用いられる^{1)~4)}. これらの元素の溶鋼中における振舞を明らかにすることは, 製鋼過程において必要かつ十分なシェープコントロールの条件を整える上で極めて重要であるが, 従来の研究成果^{1)5)~13)}を概観すると, 最も基本的な S との平衡関係についても検討の余地が多いことがわかる. その原因は, これらの元素が溶鋼中に一般に存在する O, N, C とも強い親和力を持ち, 耐火物とも反応しやすい点にあると考えられ, とくに, O とは安定なオキシ硫化物を形

成するため, 少なくとも S との平衡関係に対する O の影響を除くことが平衡測定上の要点となる.

著者らはアルミナるつぼ内壁に施した厚さ 3 mm の CeS(S)ライニングおよび鉄浴への 0.5%Al の添加により, C の活量を低め, Ce₂O₂S(S)の生成を防ぎ, 耐火るつぼと Ce との反応が無視しうる条件下で Ce-S 平衡を測定した⁵⁾.

本報告では同様の実験手法により La, Ti および Zr と S との間の平衡関係を測定した結果について述べる.

2. 実 験

要点を示す. 詳細は前報⁵⁾を参照されたい.

* 昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 7 月 13 日受付 (Received July 13, 1976)

** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

*** 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 280)

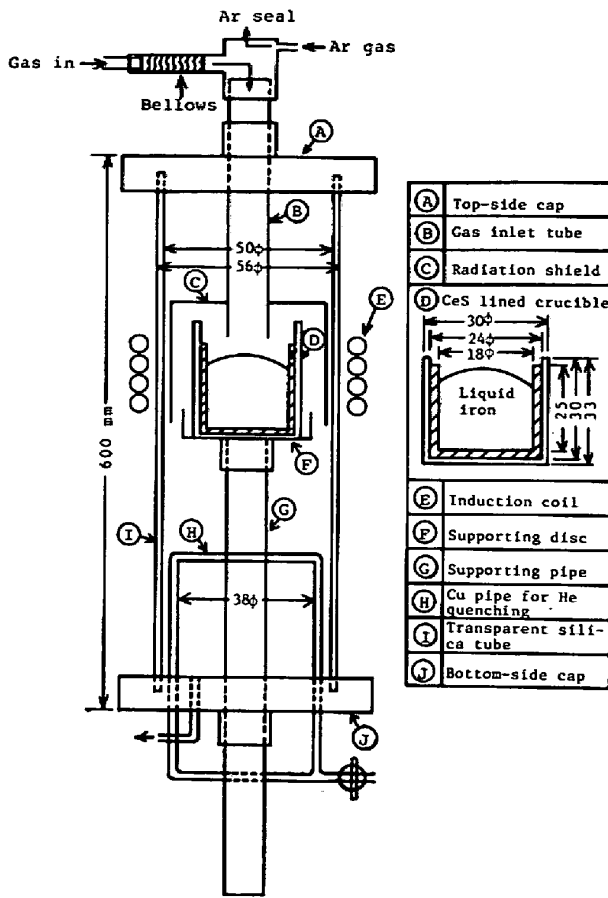


Fig. 1. Melting chamber.

2.1 実験方法および実験装置 (Fig. 1)

平衡硫化物相をライニングした高純度アルミナるつぽに約50 gの真空溶解純鉄(C 0.01, Si 0.002, Mn 0.001, P 0.002, O 0.005, S 0.002~0.1%)を装入し, 真空-Ar ガス置換後, 330 kHz, 20 kW の高周波発振機で加熱, 溶解する. 溶解実験中は市販の高純度 H₂ あるいは Ar を精製装置を通して反応管に流入させ, Ar+H₂ 排ガス(それぞれ200, 40 ml/min)の露点が -15°C 以下となるよう留意した. 所定温度(1 540~1 650°C 内の3点)

Table 1. Conditions finally adopted to complete the sulfide forming reactions.

Reactions*	Furnace	Temp. (°C)	Time (h)	Atomosphere
TiS ₂ +Ti=2TiS	a resistance furnace	1 000	8	Purified Ar deoxidized furthermore by Ti powder in a reaction chamber
2ZrS ₂ +Zr=Zr ₃ S ₄	a resistance furnace	1 050	8	Ar deoxidized furthermore by Zr powder
2LaS ₂ =La ₂ S ₃ +1/2·S ₂	a resistance furnace	1 000	5	Ar deoxidized furthermore by La powder
La ₂ S ₃ +La=3LaS	vacuum induction furnace with a Mo susceptor	1 250	5	Vacuum higher than 10 ⁻⁴ Torr. Powders were mixed in an Ar box.

* Metal powders were added 0.1% excess to the stoichiometric ratio.

Table 2. Sintering conditions of various sulfide linings in a vacuum induction furnace with a Mo susceptor.

Lining	Temperature (°C)	Time (h)	Vacuum(Torr)
TiS	1 200	1	<10 ⁻⁴
Zr ₃ S ₄	1 200	1	<10 ⁻⁴
LaS	1 200	1	<10 ⁻⁴

* Sulfide powders were charged into a space between a plug and an inner surface of a high Al₂O₃ crucible.

** Temperature was gradually raised under the pressure not exceeding 10⁻⁴ Torr.

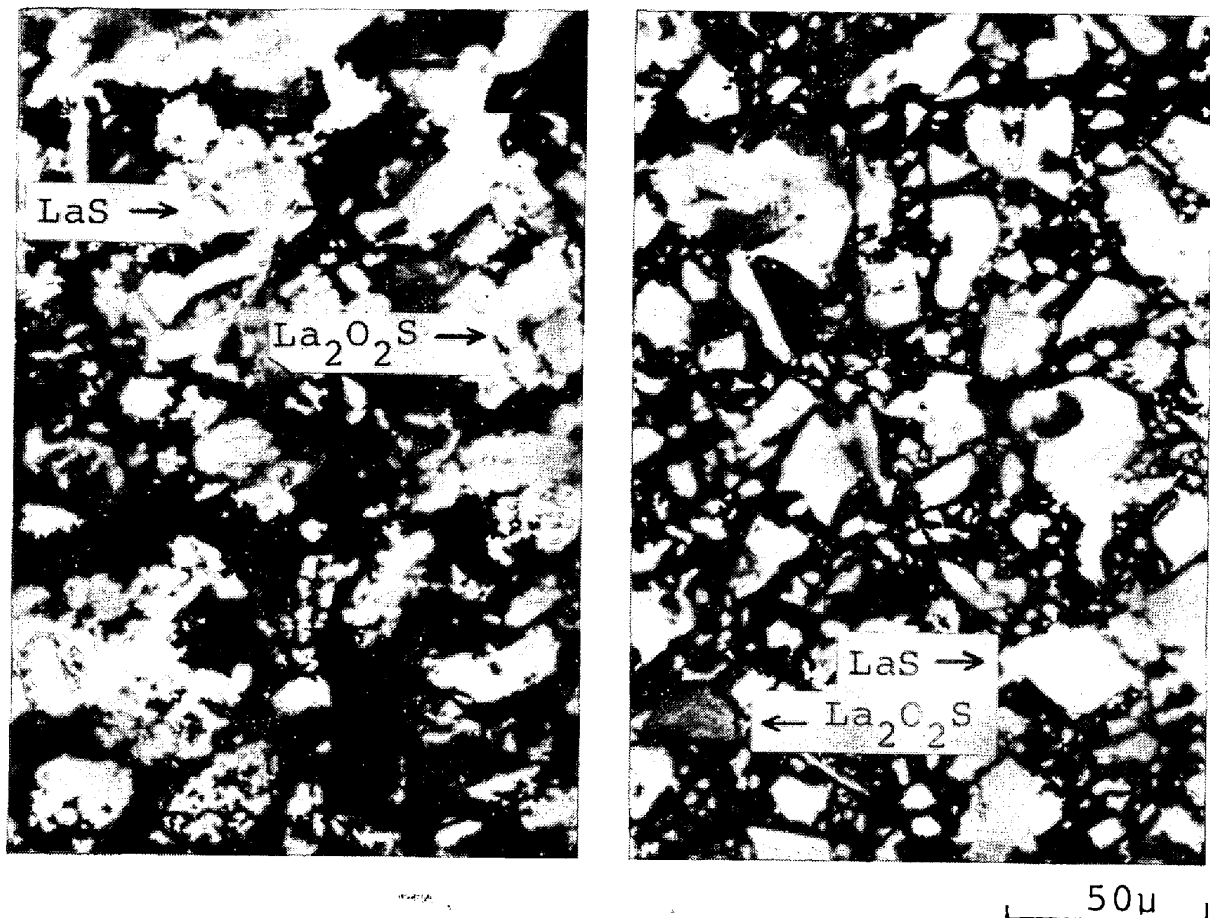
に到達後反応管上部を Ar シールして空気の流入を防ぎ Al (約 0.5%), S 濃度調整用の FeS, 金属 La, Ti および Zr (いずれも 99.5% 以上) を順次添加し, Ar 気流中で 60 min 以上保持して平衡を達成させる. なお, 溶解実験中は溶鉄あるいは生成した平衡硫化物相の上表面をあらかじめ較正した光高温計で測定し, しばしば熱電対による測温を併用した. 所定温度に保持された溶鉄試料はるつぽとともに反応管底部に引き降され, He ジェット(約 30Nl/min)により急冷され, 10 s 以内に完全に凝固する.

なお, 平衡到達時間は 5~10 min であることが別途確認されている.

2.2 平衡硫化物相の合成

硫化物は市販の高純度硫化物粉末と金属粉末(いずれも 95% 以上, CERAC 社製)をほぼ化学量論比に配合し, 抵抗炉-Ar 雰囲気あるいは Mo サスセプター加熱高周波炉-真空中のいずれかの方法で合成した. 合成条件を Table 1 に, 再結晶アルミナるつぽへのライニング条件を Table 2 に示す. なお, 反応生成物粉末の X 線回折により反応がほぼ完結していることを定期的に確認した. 合成およびライニング条件の要点を以下に示す.

1) 金属粉末を化学量論比よりわずかに過剰配合し,



a) synthesized

b) sintered

Photo. 1. Microstructures of LaS synthesized and sintered in vacuum.

合成中の酸化あるいは蒸発によるロスを補償する。

2) 粉末の混合に際しては大気中の湿分などの悪影響を防ぐため Ar ボックスの使用が必要である (とくに LaS の場合)。

3) TiS, Zr₃S₄ および LaS の合成に際しては、精製 Ar の脱酸素を反応管内部でも行なう必要があり、均熱帯内に位置する Pt ボート中の混合粉末よりやや低温部の Ar 流入側に金属粉末を置くのが適切である。

4) 再結晶アルミナるつぼ内壁に中子を用いて充填した硫化物粉末を焼結する場合は、真空度が 10⁻⁴ Torr より劣化しないよう昇温することおよび 1200°C 以上に昇温しないことが肝要である。

以上の方法により得られたライニングは再結晶アルミナるつぼとの間にわずかの間隙を有し、50 g 程度の溶鉄を十分保持しうするため、硫化物とアルミナるつぼ間の反応はるつぼ底部を除いて認められないことがわかった。また酸化物、オキソ硫化物の生成も TiS, Zr₃S₄ については無視しうる程度であった。しかし、LaS の場合には合成およびライニングに際し細心の注意を払っても、合成終了時に約 10 vol%, ライニング後に約 20 vol% の

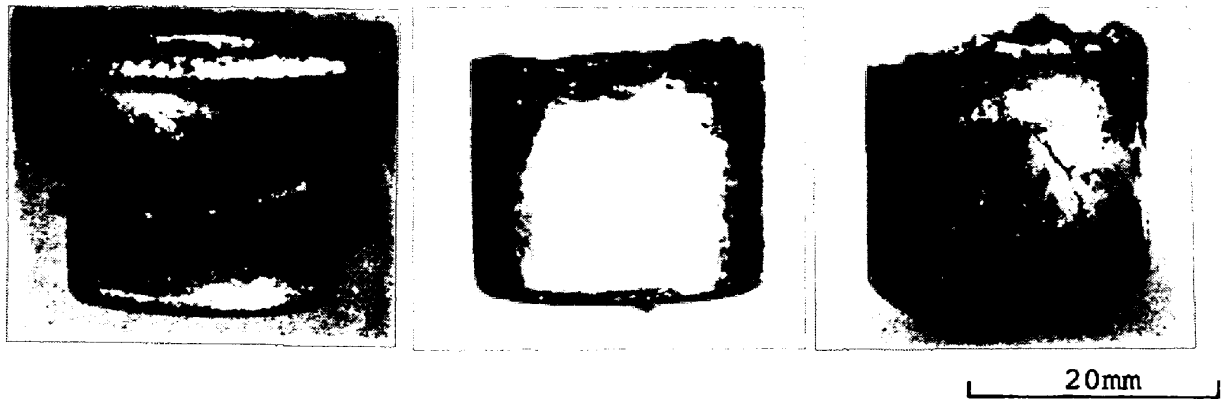
La₂O₂S(s) の共存は避けられなかった。代表的な LaS 試料の光学顕微鏡写真を Photo.1 に示す。白色部、灰色部 (実際にはそれぞれ golden yellow および pale green) がそれぞれ LaS, La₂O₂S 相に対応している。

なお、La₂O₂S 相はこの程度の存在比であれば La-S 平衡に対する影響は無視しうるということが確認されたので (後述) その存在比に注意しつつ実験を進めた。

2.3 化学分析および平衡硫化物相の同定

銑塊とライニングの境界層および銑塊の表面層よりサンプルを採取し、光学顕微鏡で観察後、LaS₂, TiS₂, および ZrS₂ を標準試料として硫化物相を EPMA により定量分析した。また、銑塊表面に付着したライニングをグラインダー研磨により十分に除去した後採取した旋盤切粉につき La, Ti, Zr, S および Al を、銑塊底部より切り出したブロック状の試料により O および N 分析を行なった。これらの成分の分析方法および分析精度はつぎのとおりである。

La: ふつ化物分離ネオトリン吸光光度法, 0.00025%¹⁴⁾
 Ti: 原子吸光法, 0.05 Zr: アルセナドⅢ吸光光度法, 0.01%, S: 燃焼法, 0.0005% (S ≤ 0.1%), 0.01



La-S (L-24)

Ti-S (T-12)

Zr-S (Z-10)

Photo. 2. External appearances of typical quenched samples.

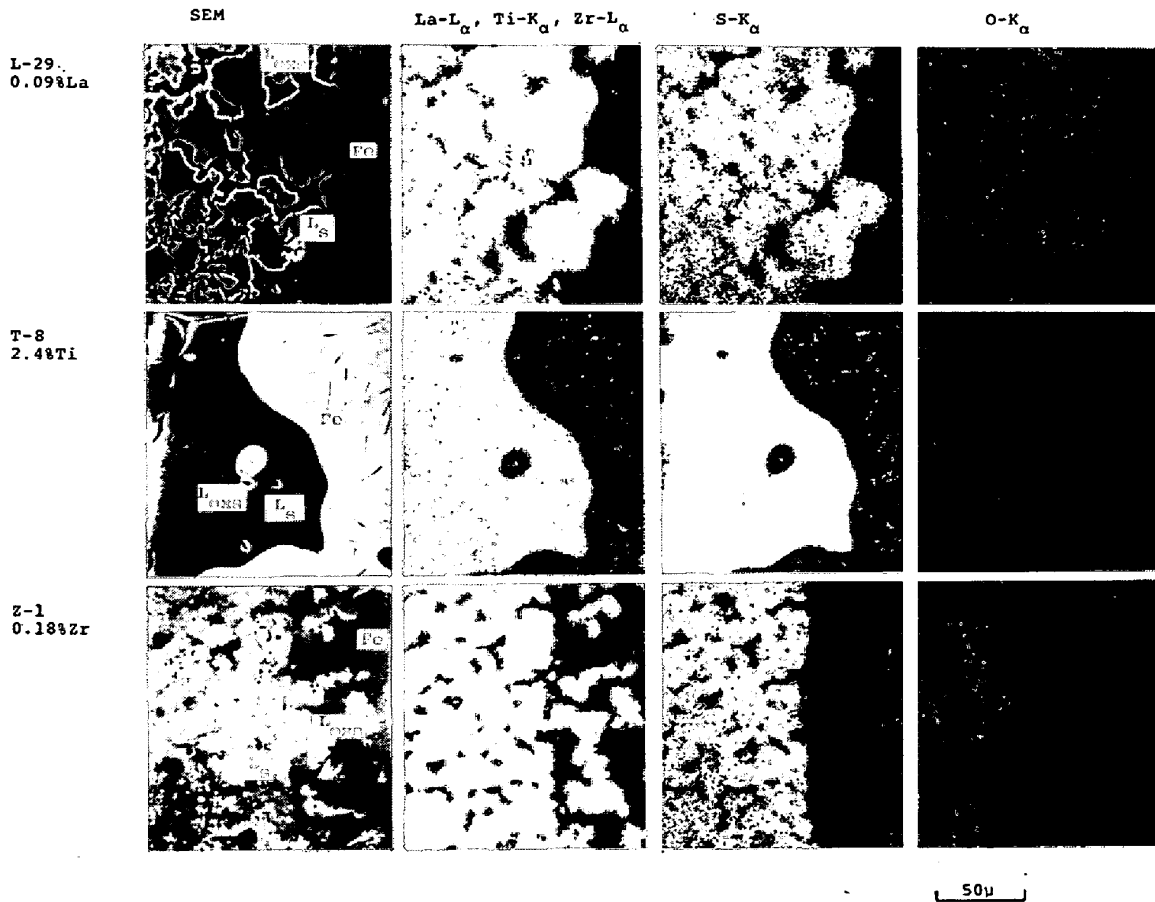


Photo. 3. Microstructures of interfaces between linings and ingots (L_s and L_{oxs} denotes sulfide and oxysulfide phases in linings).

% (S 0.1~1%), Al: 原子吸光法, O: アルゴンキャリヤ-電導度法, N: ナイトロマツ抽出熱電導度法

3. 実験結果と考察

3.1 平衡硫化物相

平衡実験後の鑄塊を Photo. 2 に示す。ライニングは鑄塊に固着しているが、アルミナるつぼからは容易に剝

離し、反応層はいずれの場合にも認められなかつた。鑄塊とライニング界面の観察結果を Photo. 3 に示す。平衡硫化物相はX線回折, EPMA 分析の結果より LaS , TiS , Zr_3S_4 構造の S と金属元素のモル比が S/La , S/Ti , S/Zr でそれぞれ $0.9_2 \sim 1.0_8$, $0.9_4 \sim 1.0_6$, $1.2_5 \sim 1.3_8$ の硫化物であると考えられる。なお, Al を添加しない場合あるいはライニング層が薄い場合にはオキシ硫

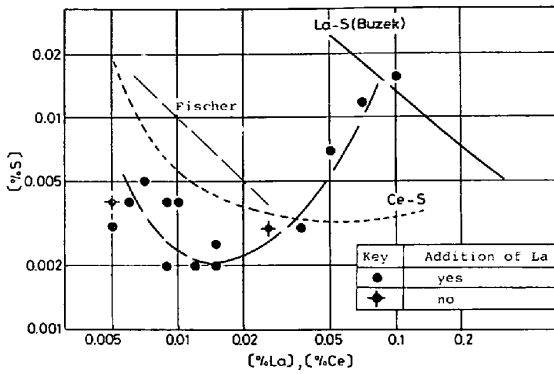


Fig. 2. Equilibrium relationship between S and La in liquid iron at 1575°C.

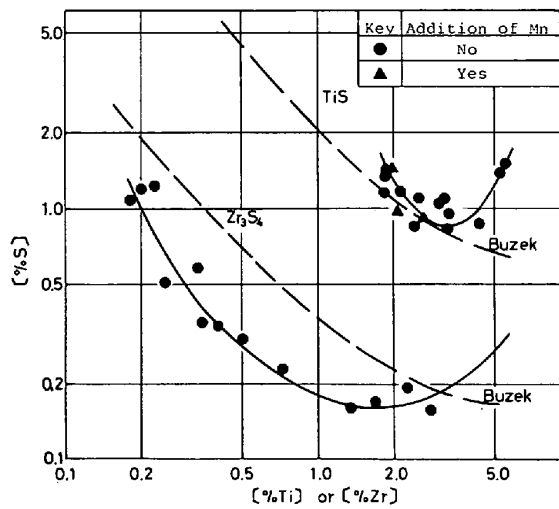


Fig. 3. Equilibrium relations between S and Ti or Zr in liquid iron at 1600°C.

化物が鑄塊とライニングの境界に生成し、金属元素と S 濃度の関係は著しく変動し、熱力学的な取扱いが困難であった。このような状況ではライニング層が著しく変形し、アルミナるつぼが溶損する。

3.2 溶鉄中の La, Ti および Zr と S 濃度間の関係

中間の実験温度、1575 あるいは 1600°C における S と脱 S 元素の濃度の関係を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。ライニングと Al 添加の平衡関係に対する影響は Ce-S 平衡の場合⁵⁾と同様であり、その原因は類似すると推測されるので、ここでは言及しない。以下の記述はすべて、十分なライニングを施したアルミナるつぼ中で Al を添加して溶解した試料に対するものである。

La-S 平衡は BUZEK ら⁹⁾、FISCHER ら¹⁰⁾の提示したものと著者らの Ce-S 平衡⁵⁾に比べて低 S 濃度側に位置している。なお、La を添加し、LaS を生成させた場合の実験点は La を添加せずライニング層の LaS を溶解させた場合のそれと実験誤差の範囲内で一致している。また、Ti-S、Zr-S 平衡の測定結果は BUZEK らの

Table 3. Chemical composition of heats equilibrated with La₂S₃(s) at 1575°C.

Run No.	Chemical composition (%)				%La added
	La	S	Al	O	
L-3	<0.002	0.32	0.21	0.002	0.075
L-4	<0.002	0.38	0.35	0.004	0

報告⁹⁾¹³⁾と類似するが前者は BUZEK の測定結果よりやや高 S 側に、後者ではかなり低 S 側に位置していることがわかる。なお、図中の曲線は本実験により得られた平衡定数および相互作用助係数を用いて熱力学的に導出したもので、曲線の終点および S 濃度の極小値より LaS, TiS あるいは Zr₃S₄ を平衡相とする溶鉄中の La, Ti, Zr および S の濃度範囲が与えられる。また、La₂S₃ ライニングと平衡する La は 0.002% の分析限界以下であった (Table 3)。

3.3 平衡定数と相互作用助係数

脱 S 元素 j (La, Ti, Zr) による溶鉄の脱 S 反応



の平衡定数、K_j は K'_j を見かけの平衡定数 (= [%j]^x · [%S]^y) として、(2)式で与えられる。

$$\begin{aligned} \log K_j &= \log a_j^x a_s^y = \log K'_j + x \log f_j + y \log f_s \\ &= \log K'_j + x(e_s^{j'})[\%j] + e_s^{(s')}[\%S] \\ &\quad + y(e_s^{(s')}[\%j] + e_s^{(s')}[\%S]) (a_{j_x S_y} \equiv 1) \dots \dots (2) \end{aligned}$$

ここで、a, f, e^{i'j'} はそれぞれ Henry 基準の活量、活量係数、および成分 i, j 間の相互作用助係数である。

e^{s(s)} = -0.037¹⁵⁾, e^{t(t)} = 0.046¹⁶⁾, e^{z(z)} = 0.046¹⁷⁾ を用い、e^{La(La), Ti, Zr}} = 0 および |e^{La(La)}} [%La]| ≤ 10⁻² ([%La] ≤ 0.1) を仮定し (その妥当性は 3.5 で立証される) e^{s(s)} を次式

$$e_s^{(s)} = e_s^{(s')} (M_j/M_s) + 0.434 \times 10^{-2} (M_s - M_j)/M_s \dots \dots \dots (3)$$

$$\approx e_s^{(s')} (M_j/M_s)^{18)} (M: \text{原子量}) \dots \dots \dots (3')$$

により e^{s'j'} に変換して (2) 式を整理し、(4)~(6)式が得られる。(なお、(3') 式への簡略化により e^{s'j'} の項に持ち込まれる誤差の絶対値は j=La, Ti, Zr に対しそれぞれ 0.015, 0.002, 0.008, さらに e^{s'j'} に換算してそれぞれ 0.003, 0.001, 0.003 と見積られる。これらの数値は後述する e^{s'j'} の絶対値に対し極めて小さく、相対誤差で 1.5% 以下である)。

$$\begin{aligned} \log K'_{La} &= \log K_{La} - ([\%La] \\ &\quad + 4.34[\%S]) e_s^{(La)} \dots \dots \dots (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log K'_{Ti} + 0.046[\%Ti] - 0.037[\%S] \\ = \log K_{Ti} - ([\%Ti] + 1.49[\%S]) e_s^{(Ti)} \dots (5) \end{aligned}$$

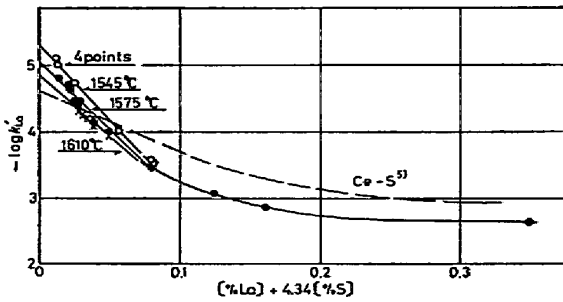


Fig. 4. Concentration dependencies of the solubility product; $K'_{La} = [\%La][\%S]$

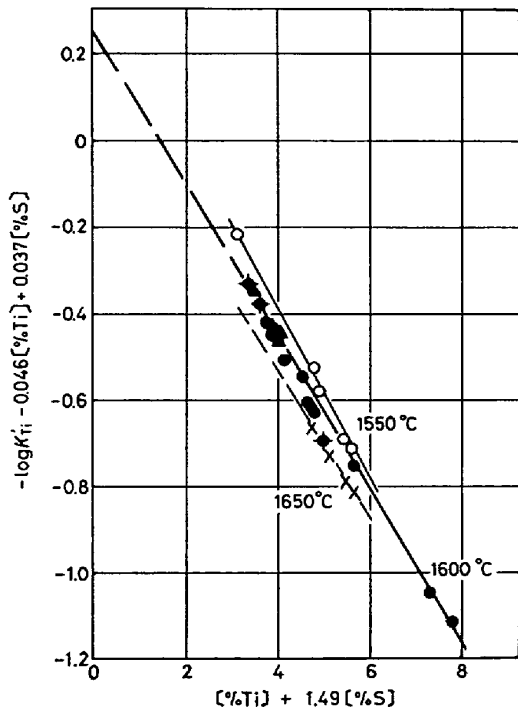


Fig. 5. Concentration dependencies of the solubility product; $K'_{Ti} = [\%Ti][\%S]$.

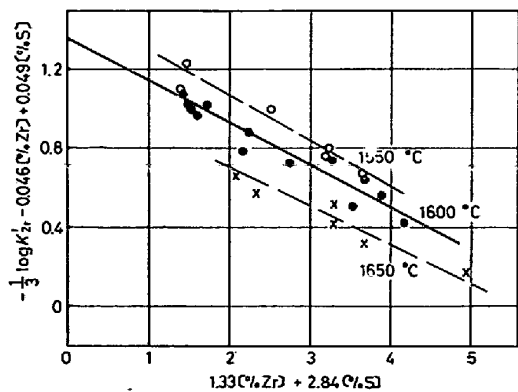


Fig. 6. Concentration dependencies of the solubility product; $K'_{Zr}{}^{1/3} = [\%Zr][\%S]^{4/3}$.

$$\begin{aligned} & 1/3 \cdot \log K'_{Zr} + 0.046[\%Zr] - 0.049[\%S] \\ & = 1/3 \log K_{Zr} - (1.33[\%Zr] \\ & + 2.84[\%S])e_S^{(L_a)} \dots \dots \dots (6) \end{aligned}$$

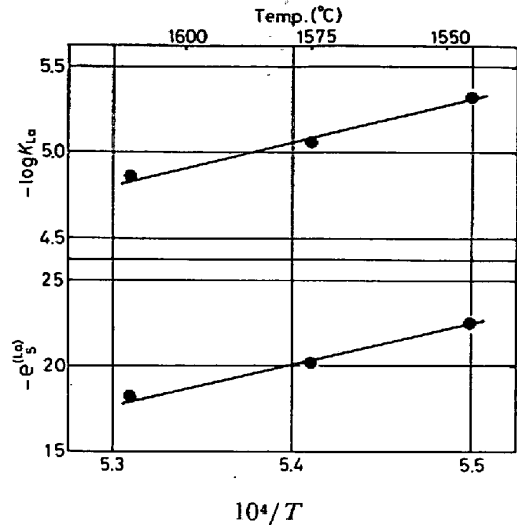


Fig. 7. Temperature dependencies of the solubility product, K_{La} and the interaction parameters, $e_S^{(L_a)}$.

(4)~(6)式にしたがって実験結果を整理して Fig. 4~6に示す. Fig. 4より, $[\%La] + 4.34[\%S]$ の濃度項の増加にともない $\log K'$ は増加し, 濃度項が 0.1 以上では $\log K'$ の変化は小さくなるのがわかる. 一方, $[\%La] + 4.34[\%S]$ が約 0.1 以下の低濃度域では $\log K'$ の濃度依存性は明瞭となり, 各実験温度で $\log K'$ と濃度項を直線回帰し, (7)式が得られる.

$$\left. \begin{aligned} \log K'_{La}, 1545^\circ\text{C} &= -5.3_1 + 22.5([\%La] + 4.34[\%S]) \\ \log K'_{La}, 1575^\circ\text{C} &= -5.0_6 + 20.3([\%La] + 4.34[\%S]) \\ \log K'_{La}, 1610^\circ\text{C} &= -4.8_6 + 18.3([\%La] + 4.34[\%S]) \end{aligned} \right\} \dots \dots (7)$$

(7) 式右辺定数項, 濃度項の係数はそれぞれ $\log K_{La}$, $-e_S^{(L_a)}$ を与え, その温度依存性を Fig. 7に示す.

一方, K'_{Ti} , K'_{Zr} についても同様に実験結果を整理して K_{Ti} , K_{Zr} , $e_S^{(Ti)}$ および $e_S^{(Zr)}$ が求められ, これらを Fig. 8に示す.

したがって, 平衡定数, K_j および反応(1)の標準自由エネルギー変化, ΔG_j° は(8)~(10)式で表わしうる.

$$\left. \begin{aligned} \log K_{La} &= -26\,000/T + 8.9_6 \\ \Delta G_{La}^\circ &= 11,000 - 41.1T \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (8)$$

$$\left. \begin{aligned} \log K_{Ti} &= -8\,000/T + 4.0_2 \\ \Delta G_{Ti}^\circ &= 36\,600 - 18.4T \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (9)$$

$$\left. \begin{aligned} \log K_{Zr} &= -44,000/T + 19.5 \\ \Delta G_{Zr}^\circ &= 20,200 - 89.2T \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (10)$$

3.4 平衡定数におよぼす C, Mn の影響

K_j に対する C, Mn の影響を溶鉄に C, Mn を添加して求めた. なお, 実験の濃度範囲は, $[\%La] + 4.34$

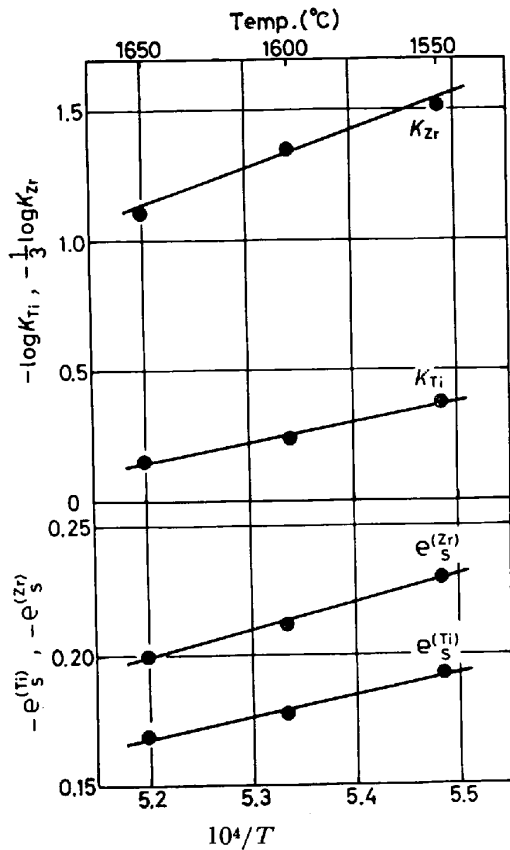


Fig. 8. Temperature dependencies of the solubility products, K_{Ti} and K_{Zr} and the interaction parameters, $e_S^{(Ti)}$ and $e_S^{(Zr)}$.

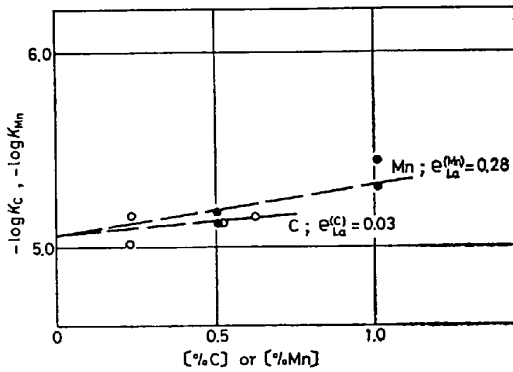


Fig. 9. Effects of \underline{C} and \underline{Mn} on the solubility product, K_{La} .

$[\%S]=0.02\sim 0.10$, $[\%C]\leq 0.6$, $[\%Mn]\leq 1.0$ とし、 K_{Ti} 、 K_{Zr} については Mn の影響についてのみ実験した。C、 Mn を添加した場合でも、溶鉄と接する硫化物相中の C、 Mn 濃度はいずれも 1.5% 以下と低いため、1次近似としては硫化物相の活量低下は無視しえよう。

したがって、 K_j に対する C、 Mn の影響は、この場合の $K_j (=K_C, K_{Mn})$ を(2)式と同様に展開し、 $e_S^{(C)}=0.113^{19)}$ 、 $e_S^{(Mn)}=-0.025^{19)}$ を用いて実験結果を整理してつぎのように評価される。

$$e_{La}^{(C)}=0.03, e_{La}^{(Mn)}=0.28(\text{cf. Fig. 9}), e_{Ti}^{(Mn)}$$

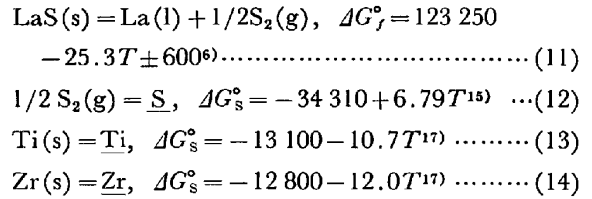
$$=-0.043, e_{Zr}^{(Mn)}=0.02(0.32\%Mn),$$

$$=0.45(0.71\%Mn), =0.83(0.95\%Mn)$$

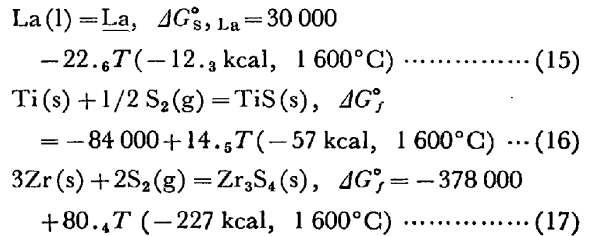
ここで $e_{Zr}^{(Mn)}$ のみが Mn 濃度とともに増加するのはこの評価法が妥当性を欠き、溶鉄と接する Zr_3S_4 相中の Mn 濃度は低いものの、 Mn 共存下では $a_{Zr_3S_4}$ が 0.91 (0.32% Mn)、0.71 (0.71% Mn) のように低下すると予想される。なお、このような Zr - Mn 複合硫化物の生成は Zr によるシェープコントロールに関する実験で認められているが⁴⁾、さらに詳細な検討を要するものと考えられる。

3.5 熱力学的検討

本研究により得た(8)~(10)式から、 $La(l)$ の溶鉄中への溶解の反応の ΔG_s° 、および $TiS(s)$ 、 $Zr_3S_4(s)$ の標準生成自由エネルギー変化、 ΔG_f° を以下で求める。



を(8)~(10)式と組合せて



が得られる。さらに(18)式により、Raoult 基準の無限希薄溶液中の La 活量係数、 γ_{La}° は $1\,600^\circ\text{C}$ で 9.2、さらに Regular Solution を仮定して、 $e_{La}^{(La)} = -0.0073$ が導かれる。

$$\Delta G_{s, La}^\circ = RT \ln(0.5585 \gamma_{La}^\circ / 139) \dots \dots \dots (18)$$

3.6 測定誤差

La 、 Ti 、 Zr および S 分析値および測温誤差 ($\pm 5^\circ\text{C}$) が $\log K_j$ に与える影響を評価する。(19)式を用い、測温誤差は(8)~(10)式の温度関数により $\log K$ に換算して、算出した $\log K_j$ の測定誤差はつぎのとおりである。

$$\Delta \log K_{La} : \pm 0.18 \sim 0.29, \Delta \log K_{Ti} :$$

$$\pm 0.03 \sim 0.05, \Delta \log K_{Zr} : \pm 0.35 \sim 0.40$$

$$\log K_j (= \Delta \log K'_j) = \log(K'_j + \Delta K'_j)$$

$$- \log K'_j = \log(1 + \Delta K'_j / K'_j) \dots \dots \dots (19)$$

なお、各要因の相対誤差としてはその最大値の3倍の値を想定している ($\Delta \log K_j$ の最大値は溶質濃度に依存する)。

Table 4. Thermodynamic quantities of the Fe-j-S system evaluated by the present work, at 1600°C.

j	Sulfide phase	log K _j			e _s ^(j)		ΔG _f ^o (j _x S _y) (kcal/mol)		ΔG _s ^{o*} (kcal/mol)		r _j	
		P. W.	BUZEK	WILSON	P. W.	BUZEK	P. W.	BUZEK	P. W.	WILSON	P. W.	WILSON
Ti	TiS	-0.24	0.32		-0.18	-0.082	-57	33				
Zr	Zr ₃ S ₄	-4.05	-2.0		-0.21	-0.068	-227	5				
La	LaS	-5.37	-3.0	-5.13	-19	-0.212			-12.3	-10.3	9.2	15.7
Ce	CeS	-4.62	-3.1	-5.69	-9.1	-0.231			-24.8	-17.2	0.32	2.5

* ΔG^o for the reaction; j(pure)=j(%)

Table 5. Relations between the interaction parameters, e_s^(j) and contents of desulfurizing elements, N_j which give minimum contents of S, equilibrated with j and desulfurization products, j_xS_y, at 1600°C.

Element, j	e _s ^(j)	j _x S _y	N _j [*]	[% j] _{cal.}	[% j] _{obs.}
Ti	-0.18	TiS	0.029	2.5	2.5-3.5
Zr	-0.21	Zr ₃ S ₄	9.7·10 ⁻³	1.6	1.5-2.8
La	-19	LaS	9.7·10 ⁻⁵	0.023	0.01-0.03
Ce	-9.6	CeS	1.8·10 ⁻⁴	0.045	0.05-0.20

* N_j denotes mol fraction of j, and is given by the equation; N_j = -(x/y) · (1/e_s^(j)), for a sulfide, j_xS_y

3.7 従来の研究結果との比較

1600°Cにおける本研究の結果を要約し、従来の報告と対比して Table 4 に示した。

本実験で得られた K_{La} は WILSON ら⁶⁾ が熱力学データより推定した(20)式と測定誤差の範囲内で一致する。

$$\log K_{La} = -20100/T + 5574 \quad (-5157, 1600^\circ\text{C}) \quad \dots\dots\dots (20)$$

この点に関連し、著者らの log K_{Ce} の測定値が同様の推定式より 1600°C で約 1 桁大きい理由として VAHED and KAY⁷⁾ は分析試料中への CeS の混入および分析誤差を挙げているが、K_{La} が測定値と推定値で一致することからこの種の実験技術の問題点は K_{Ce} の測定に際しても少ないと判断されるので、MgO あるいは CaO するつぼ中で Al を添加せず求められた FISCHER ら¹⁰⁾, BUZEK¹³⁾ の平衡関係は先に我々が指摘したように実験手法に関して検討の余地が多いと考えられる。

一方、K_{Ti}, K_{Zr} では本研究結果が BUZEK の測定値よりかなり小さい。Fig. 3 の平衡関係を考慮すると両者の差は e_s^(j) の大小によると推定される。

なお、BANYA ら²⁰⁾ は 24 種の合金元素と S の相互作用をアルミナするつぼ中に保持した溶鉄相と H₂/H₂S 混合ガス間の平衡測定 (1550°C) により評価し、Ti, Zr については e_s^(Ti) = -0.072 (個々のデータを見ると e_s^(Ti) = -0.085 ~ -0.067), および e_s^(Zr) = -0.053 と本研究結果よりも大きな値を与えている。このような不一致の原因は明らかではないが、BANYA らの実験ではアルミナするつぼの Ti, Zr および H₂(g) による還元反応などの

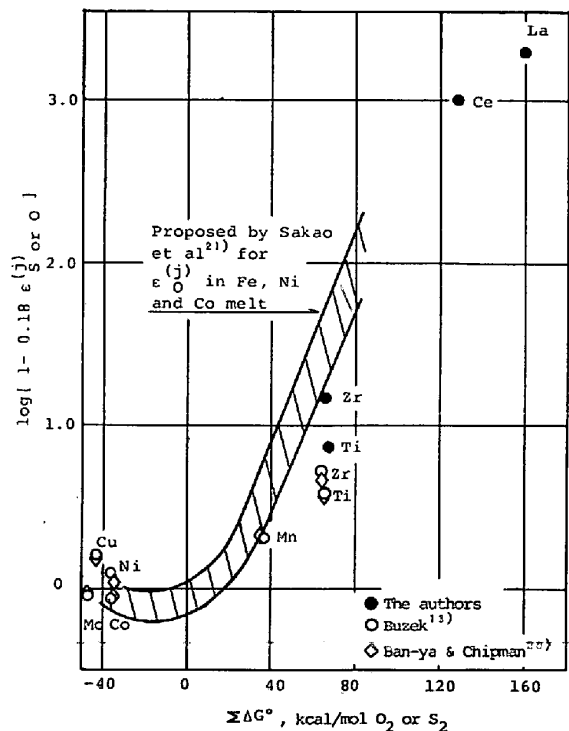


Fig. 10. Relations between e_s^(j) or 0 and ΣΔG^o.

影響を適切に評価する必要があるように思われる。

本研究で得られた平衡関係と相互作用助係数, e_s^(j) の間に自己矛盾がないことは (21) 式により算出される [%S] が極小となる [%j] が Table 5 に示すように実測値と一致することから証明される。

$$N_j = -(x/y) \cdot (1/e_s^{(j)}) \quad (N_j: \text{モル分率}, \epsilon: \text{相互作用母係数}) \dots\dots (21)$$

さらに $\epsilon_s^{(j)}$ あるいは相互作用母係数, $\epsilon_s^{(j)}$ の絶対値は坂尾, 佐野が $\epsilon_s^{(j)}$ に対して提議した式²¹⁾ を適用して検討しうる. すなわち, 金属溶液が構成する元素の O に対する親和力の差と金属溶液の理想性からの偏移にもとづく自由エネルギー変化の関数 ((22)式右辺) として $\epsilon_s^{(j)}$ を表わそうとするものである.

$$\log(1 - 2\epsilon_s^{(j)}/Z) = \text{Function}(\Delta G_{O,M}^\circ - \Delta G_{O,X}^\circ + 4.575 T \log \gamma_{X(M)}^\circ) \dots\dots\dots (22)$$

なお, Z は格子間に位置する O 原子に最隣接して存在する金属原子の占める格子点の数で, Z=11, また $\Delta G_{O,M}^\circ$ および $\Delta G_{O,X}^\circ$ はそれぞれ溶媒元素, M および溶質元素, X の酸化物の O₂ 1 モル当たりの標準生成自由エネルギー変化である. 坂尾らは(22)式の適用性を検討し, $\epsilon_s^{(j)}$ と(22)式右辺の自由エネルギー項 ($\equiv \Sigma \Delta G^\circ$) は Fig. 10 中の曲線で関係づけられることを示している. 本研究結果および関連する熱力学データ¹³⁾¹⁷⁾¹⁹⁾²⁰⁾²²⁾ を用いて, $\epsilon_s^{(j)}$ につき(22)式を準用すると, $\epsilon_s^{(j)}$ は $\epsilon_s^{(j)}$ に対する坂尾らの曲線よりやや右側に, あるいは $\epsilon_s^{(j)}$ の値側に偏つて位置し, (22)式と類似する関係が $\epsilon_s^{(j)}$ と $\Sigma \Delta G^\circ$ の間にも成立すると予測される.

4. 結 言

酸素および溶解用るつぼの影響を除くことに極力留意して溶鉄中の La, Ti および Zr と S の平衡を測定し, つぎの結果を得た.

1) 実験手法としては, あらかじめ合成した平衡相の硫化物をアルミナるつぼの内壁に厚く (≥ 3 mm) ライニングし, 約 0.5% の Al を溶鉄中に共存させることが測定精度を高める上で不可欠である.

2) 1545~1650°C における平衡硫化物相はそれぞれ LaS(s), TiS(s) および Zr₃S₄(s) であり, 平衡定数および相互作用助係数をつぎのように求めた.

$$\begin{aligned} \log K_{La} &= -26\,000/T + 8.9_8 \\ \log K_{Ti} &= -8\,000/T + 4.0_2 \\ \log K_{Zr} &= -44\,100/T + 19.5 \\ \epsilon_s^{La} &= -22.5(1545^\circ\text{C}), -20.3(1575^\circ\text{C}), \\ &\quad -18.3(1610^\circ\text{C}) \\ \epsilon_s^{Ti} &= -0.19(1550^\circ\text{C}), -0.18(1600^\circ\text{C}), \\ &\quad -0.17(1650^\circ\text{C}) \\ \epsilon_s^{Zr} &= -0.23(1550^\circ\text{C}), -0.22(1600^\circ\text{C}), \\ &\quad -0.20(1600^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

また La₂S₃ は [%La] ≥ 0.002 では平衡相とならないことを確かめた.

3) K_j に対する C, Mn の影響を 1600°C で求め, つぎの相互作用助係数を得た.

$$\epsilon_{La}^{(C)} = 0.03, \epsilon_{La}^{(Mn)} = 0.2_8, \epsilon_{Ti}^{(Mn)} = -0.04_3$$

4) 本研究結果より, 溶鉄中への La(l) の溶解反応の標準自由エネルギー変化, γ_{La}° , ϵ_{La}^{La} をつぎのように推定した.

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 30\,100 - 22.6 T \\ \gamma_{La}^\circ &= 9.2, \epsilon_{La}^{La} = -0.007_8, 1600^\circ\text{C} \end{aligned}$$

また, TiS(s), Zr₃S₄(s) の標準生成自由エネルギー変化, ΔG_f° を推定し, 1600°C でつぎの値を得た.

$$\begin{aligned} \Delta G_{f, TiS}^\circ &= -57 \text{ kcal/mol}, \\ \Delta G_{f, Zr_3S_4}^\circ &= -227 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

5) 溶鉄中の相互作用母係数, $\epsilon_s^{(j)}$ の推定に関し坂尾, 佐野が提示した式の $\epsilon_s^{(j)}$ に対する適用性を, 本研究結果, すなわち $\epsilon_s(La)$, $\epsilon_s^{(Ti)}$, $\epsilon_s^{(Zr)}$ および $\epsilon_s^{(C)}$ を用いて検討した.

FeS, jS_X の標準生成自由エネルギーの差に Fe-j 系の理想溶液からの偏移を自由エネルギー項として加えた数値と $\epsilon_s^{(j)}$ の間には $\epsilon_s^{(j)}$ の場合と酷似する関係が認められ, 坂尾, 佐野の式は $\epsilon_s^{(j)}$ にも適用しうると考えられる.

文 献

- 1) 江島: 第 24 回西山記念講座, p. 101, 1974, 日本鉄鋼協会
- 2) A. EJIMA, T. EMI, K. SUZUKI, Y. HABU, and K. SANBONGI: 5th Japan-USSR Joint Symp. on Phys. Chem. Metallur. Processes, p. 148, 1975, The Iron & Steel Inst. of Japan
- 3) L. LUYCXX, J. R. BELL, A. MCLEAN, and M. KORCHYNSKY: Met. Trans., 1 (1970), p. 3341
- 4) J. H. LITTLE and W. J. HENDERSON: ISI Proc. on Effect of 2nd phase Particles on Mech. Properties of Steel, p. 182, 1971, London
- 5) 江島, 鈴木, 原田, 三本木: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2784
- 6) W. G. WILSON, D. A. R. KAY and A. VAHED: J. Metals, 26 (1974) 5, p. 14
- 7) A. VAHED and D. A. R. KAY: Private Communication (has been submitted for publication in Met. Trans.)
- 8) F. C. LANGENBERG and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 290
- 9) Z. BUZEK and V. SCINDEROVA: Sbornik V.S.B. Ostrava, 11 (1965) 3, p. 409, and Hutn. Listy, 21 (1966) 3, p. 169
- 10) W. A. FISCHER and H. BERTRAM: Archiv. Eisenhüttenw., 44 (1973), p. 87
- 11) E. SCHUMANN, J. BRAUCKMANN and H. VOSS: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976), p. 1
- 12) W. DAHL, T.E. GAMMAL and L. LORENZ: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973), p. 843, 45 (1975), p. 891
- 13) Z. BUZEK: Proc. Intern. Symp. on Metall. Chem., Applications in Ferrous Metall. p.173, 1971. ISI, London.

- 14) 針間谷, 大野, 小田島: 学振19委, 9586 (1973)
- 15) 学振製鋼 19 委: 製鋼反応の推奨平衡値, 1968, 日刊工業新聞社, 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1535
- 16) K. SUZUKI and K. SANBONGI: Trans. ISIJ, 15 (1975), p. 618
- 17) J. F. ELLIOTT and M. GLIESEN: Thermochemistry for Steelmaking; vol. 1, I, (1960), Addison Wesley Pub. Mass.
- 18) C. H. P. LUPIS and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) p. 257
- 19) H. SCHENK and E. STEINMETZ: "Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösung und ihre gegenseitigen Beziehungen" Stahleisen-Sonderbeirichte, Heft 7, 1968
- 20) S. BANYA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 133
- 21) 坂尾, 佐野: 金属学会, 昭和 36 年度春季講演大会, 講演概要, p. 39, 坂尾, 伊藤, 鰐部: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1863
- 22) V. SCHIDEROVA and Z. BUZEK: Freiburger Forschung., 117 (1969), p. 25 (ABTICS No. 85, 835)